PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-022709

(43) Date of publication of application: 24.01.2003

(51)Int.CI.

H01B 1/06 CO8L 79/04 C08L101/02 H01B 1/12 HO1M 8/02 HO1M 8/10

(21)Application number: 2001-208225

(71)Applicant: TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing:

09.07.2001

(72)Inventor: KITAMURA KOTA

SAKAGUCHI YOSHIMITSU

(54) BLENDED POLYMER ELECTROLYTE, ELECTROLYTIC MEMBRANE HAVING THE ELECTROLYTE AS MAIN COMPONENT, AND MEMBRANE /ELECTRODE JUNCTION CONTAINING THE ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyelectrolyte superior in ionic conductivity and durability and suitable for a proton exchange membrane or the like of a fuel cell, and provide an electrolyic membrane having the electrolyte as the main component, and a membrane/electrode junction containing the electrolyte.

SOLUTION: This is a blended polymer electrolyte composed of a mixture of (a) polybenzoxazole or polybenzthiazole having not less than one kind of groups selected from a sulfonic acid group and its salts or a phosphonic acid group and its salts, and (b) a basic polymer having at least one kind of groups selected from groups composed of a sulfonic acid group and its salts, a phosphonic acid group and its salts, and a carboxylic acid group and its salts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) a sulfonic group -- and -- the -- a salt -- or -- phosphonic acid -- a radical -- and -- ** -- a salt -- from -- becoming -- a group -- choosing -- having -- a kind -- more than -- a radical -- a molecule -- inside -- one -- a piece -- more than -- having -- poly -- benzoxazole -- or -- poly -- bends -- a thiazole -- (-- b --) -- a sulfonic group -- and -- the -- a salt -- phosphonic acid -- a radical -- and -- the -- a salt -- a carboxylic acid -- a radical -- and the -- a salt -- from -- becoming -- a group -- choosing -- having -- a kind -- more than -- a radical -- a molecule -- inside -- one -- a piece -- more than -- having -- basicity -- a polymer -- mixture -- from -- becoming -- things -- the description -- ** -- carrying out -- blend polymer -- an electrolyte .

[Claim 2] Poly benzoxazole or the poly bends thiazole is the following general formula (1) or (5).;

[Formula 1]

$$\frac{1}{1} \left(Ar^{1} - Ar^{2} \right)_{n^{1}} \left(Ar^{3} - Ar^{4} \right)_{n^{2}}$$
 (式 1)

[type (1) means that the repeat unit which consists of Ar1 and Ar2, and the repeat unit which consists of Ar3 and Ar4 have connected with random or a block. The inside of a formula, and Ar1 and Ar3 are the following general formula (2).;

[Formula 2]

The residue more than a kind which comes out and is chosen from the residue expressed is expressed, and even if Ar1 and Ar3 are the same, they may differ. X1 and X2 express O or S. Y expresses CH2, C (CH3)2, C (CF3), or S (=O)2 [O, S, C=O and]. Ar2 is the following general formula (3).;

The residue more than a kind which comes out and is chosen from the group expressed is expressed. Ar4 is the following general formula (4).; [Formula 4]

The residue more than a kind chosen from the group which comes out and consists of residue expressed is expressed. n1 expresses the integer of 1-10000, and m1 expresses the integer of 0-10000, respectively.] [Formula 5]

$$\begin{array}{c|c}
 & (\not \exists 5) \\
 & (\not \exists 5)
\end{array}$$

[type (5) means that each repeat unit has connected with random or a block. X3 and X4 express either S atom or O atom among a formula, and even if these are the same, they may differ. Z expresses SO3H set, PO3H2 set, and one or more sorts of radicals chosen from those salts. n2 expresses the integer of 1-10000, and, as for m2, q expresses the integer of 0-10000 for the integer of 1-3, respectively.] The blend polymer electrolyte according to claim 1 which comes out and is characterized by what is expressed.

[Claim 3] The blend polymer electrolyte according to claim 1 or 2 characterized by being one or more sorts of compounds chosen from the group which a basic polymer becomes from the polymer of 2-vinylpyridine and its copolymer, 4-vinylpyridine, the copolymer, polybenzimidazole and the poly quinoline, and the poly quinoxaline.

[Claim 4] The electrolyte membrane which uses a blend polymer electrolyte according to claim 1 to 3 as a principal component.

[Claim 5] The film / electrode zygote characterized by including a blend polymer electrolyte membrane according to claim 1 to 3 in the film and/or an electrode layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a polymer electrolyte useful as polyelectrolyte film, the electrolyte membrane which makes it a principal component, and the film / electrode zygote using this electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] A water electrolyzer and a fuel cell can be mentioned as an example of the electrochemical equipment which uses a solid polymer electrolyte as an ion conductor instead of a liquid electrolyte. The poly membrane used for these must be chemical, thermal, electrochemical, and dynamic sufficiently stable in proton conductivity as cation exchange membrane. For this reason, as what can be used over a long period of time, the perfluorocarbon-sulfonic-acid film which mainly makes "Nafion (trademark)" by U.S. Du Pont the example of representation has been used. However, if it is going to operate on the conditions exceeding 100 degrees C, membranous water content will fall rapidly, and also it becomes remarkable [membranous softening]. For this reason, in the fuel cell which uses as a fuel the methanol with which the future is expected, the degradation by the methanol transparency in the film happens, and sufficient engine performance cannot be demonstrated. Moreover, also in the fuel cell operated near 80 degree C by using as a fuel the hydrogen currently examined by the current Lord, it is pointed out as a failure of establishment of a fuel cell technique that membranous cost is too high.

[0003] As an electrolyte membrane which replaces the perfluorocarbon-sulfonic-acid film, the so-called hydrocarbon system polymer electrolyte which introduced acidic groups, such as a sulfonic group, into polymers, such as a polyether ether ketone, and polyether sulphone, polysulfone, is examined briskly in recent years. However, compared with perfluorocarbon sulfonic acid, it was easy to do hydration and swelling of a hydrocarbon system polymer electrolyte, and the problem was in the endurance under high humidity.

[0004] Mixing with a basic polymer is performed as one of the policies which control swelling. This tends to control swelling by constructing a bridge by the basic polymer in acidic groups, such as a sulfonic group in a polymer electrolyte. For example, the mixture (international public presentation patent official report WO 99/No. 54389 official report) of the polyether ether ketone (acid polymer) which has the polyether sulphone which has a sulfonic group, and a sulfonic group, and polybenzimidazole (basic polymer) etc. is known. However, neither sulfonation polyether sulphone nor a sulfonation polyether ether ketone had [that the desorption of the sulfonic group by the acid or heat tends to happen] enough endurance.

[0005] On the other hand, with the international public presentation patent official report WO 01/No. 01510 official report, it is 2 and 5-difluoro. - A 3 and 6-disulfo terephthalic acid, 2, 2'-disulfo - Although 4 and the film which consists of mixture of the poly bends azole and polybenzimidazole using 4'-diphenyl ether dicarboxylic acid are indicated, the ion conductivity is not described.

[0006] Although the molecular complex of the polybenzimidazole to which the molecular complex of the polybenzimidazole which has a sulfonic group, and a thermosetting basic compound has a sulfonic group in the United States patent official report No. 6025439, and a basic thermoplastic polymer was indicated by the United States patent official report No. 5998550, respectively, electrochemical applications, such as an electrolyte, were not described in any. Moreover, the polybenzimidazole which has a sulfonic group had the fault that ion conductivity was lower than other polymer electrolytes, such as perfluorocarbon sulfonic acid, and polysulfone which has a sulfonic group, polyether sulphone, a polyether ether ketone.

[0007] Although endurance generally improved by mixing a basic polymer to an acid polymer, it was a thing at the sacrifice of the ion conductivity which the acid polymer originally had in coincidence.

[8000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the electrolyte membrane which uses the polyelectrolyte excellent in the suitable ion conductivity and the endurance for the proton exchange film of a fuel cell etc., and this electrolyte as a principal component, and the film containing this electrolyte / electrode zygote.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons resulted in completion of a header and this invention that the polymer electrolyte in which the engine performance excellent in endurance, ion conductivity, etc. is shown, an electrolyte membrane and the film / electrode zygote was obtained by mixing the poly benzoxazole or the poly bends thiazole which has an acidic group, and the basic polymer which has an acidic group, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned purpose.

[0010] Namely, this invention (1), Blend polymer electrolyte which consists of mixture with the basic polymer which has a radical more than a kind chosen from the group which consists of the poly benzoxazole or the poly bends thiazole which has a radical more than a kind chosen from the group which consists of the (a) sulfonic group and its salt or a phosphonic acid radical, and a salt of ** in [one or more a molecule, the (b) sulfonic group and its salt, phosphonic acid radical and its salt, a carboxylic-acid radical, and its salt in / one or more / a molecule. (2) Poly benzoxazole or the poly bends thiazole is the following general formula (1) or (5).;

[Formula 6]
$$\frac{-\left\{Ar^{1}-Ar^{2}\right\}_{n^{1}}\left\{Ar^{3}-Ar^{4}\right\}_{n^{2}}}{\left(\sharp1\right)}$$

[type (1) means that the repeat unit which consists of Ar1 and Ar2, and the repeat unit which consists of Ar3 and Ar4 have connected with random or a block. The inside of a formula, and Ar1 and Ar3 are the following general formula (2).;

The residue more than a kind which comes out and is chosen from the residue expressed is expressed, and even if Ar1 and Ar3 are the same, they may differ. X1 and X2 express O or S. Y expresses CH2, C (CH3)2, C (CF3), or S (=O)2 [O, S, C=O and]. Ar2 is the following general formula (3).; [Formula 8]

The residue more than a kind which comes out and is chosen from the group expressed is expressed. Ar4 is the following general formula (4).; [Formula 9]

The residue more than a kind chosen from the group which comes out and consists of residue expressed is expressed. n1 expresses the integer of 1-10000, and m1 expresses the integer of 0-10000, respectively.] [Formula 10]

[type (5) means that each repeat unit has connected with random or a block. X3 and X4 express either S atom or O atom among a formula, and even if these are the same, they may differ. Z expresses SO3H set, PO3H2 set, and one or more sorts of radicals chosen from those salts. n2 expresses the integer of 1-10000, and, as for m2, q expresses the integer of 0-10000 for the integer of 1-3, respectively.] It is a blend polymer electrolyte given in (1) which comes out and is characterized by what is expressed. In a list (3) A basic polymer The polymer and its copolymer of 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, and the copolymer, polybenzimidazole, the poly quinoline, It is characterized by being one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of poly quinoxaline. (1) It is a blend polymer electrolyte given in (2). Or in a list (4) the electrolyte membrane which uses the blend polymer electrolyte of a publication as a principal component at either of (1) -3 -- it is -- a list -- (5) the film / electrode zygote characterized by including a blend polymer electrolyte membrane given in either of (1) - (3) in the film and/or an electrode layer -- it comes out.

[0011]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained to a detail below. As a desirable example of Arl and Ar3 in a general formula (1), it is following (1a) - (1x).; [Formula 11]

******* is not limited to this. (1b), (1c), (1e), (1f), (1g), and (1i) are more desirable, and (1b) and (1c) are the most desirable.

[0012] As an acidic group of Ar2, a sulfonic group, a phosphonic acid radical, carboxylic-acid radicals, and those salts can be mentioned. A sulfonic group and a phosphonic acid radical are desirable especially, and it is desirable in order that a sulfonic group may raise ion conductivity. As a compound which constitutes a salt, metal ions, such as sodium, a potassium, magnesium, calcium, barium, aluminum, iron, titanium, and copper, a low-molecular amine, an imidazole compound, a pyridine derivative, a quinoline derivative, etc. are mentioned. It is desirable that it is between 0-99-mol %, as for the salt in [all] an acidic group, it is more desirable that it is less than [20 mol %], and it is still more desirable that it is less than [10 mol %]. Although the two or more numbers of an acidic group should just be one or more pieces, there may be. A different acidic group like a sulfonic group and phosphonic acid may be intermingled.

[0013] An aromatic series radical expresses the radical containing one or more aromatic series rings. Although hetero atoms, such as the derivative, and O, S, may be included in the aromatic series radical, it is desirable to exist in that case as the substituent of an aromatic series ring and a radical which connects an aromatic series ring. [the alkyl group of carbon numbers 1-6 and] With an aromatic series ring, aromatic series heterocycles, such as a pyridine ring and a quinoline ring, are also included besides hydrocarbon groups, such as the benzene ring and a naphthalene ring. If the halogen has joined together by covalent bond in Ar2, in order to have a bad influence on an environment at the time of abandonment, as for Ar2, it is desirable that the halogen combined by covalent bond is not included. As for an acidic group, it is desirable to have combined with the aromatic series ring through other organic radicals, such as direct or an alkyl group. In order to control the desorption of an acidic group, it is desirable that electron releasing groups, such as an alkyl group, a ether group, and an amino group, have not combined with the aromatic series ring which the acidic group has combined. Although not limited especially, the radical expressed with following structure (2a) - (2d) as a desirable example of Ar2 can be mentioned.

[Formula 12]

$$SO_3H$$
 SO_3H PO_3H HO_3S $(2b)$, $(2c)$, SO_3H $(2d)$

(2a) is more desirable especially.

[0014] As a desirable example of Ar4, it is following residue (3a) - (3t).; [Formula 13]

$$(3a) \qquad (3b) \qquad (3c) \qquad (3d)$$

$$(3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a)$$

$$(3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a)$$

$$(3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a)$$

$$(3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a)$$

$$(3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a)$$

$$(3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a)$$

$$(3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a)$$

$$(3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a) \qquad (3a)$$

****** -- although things are made, it is not limited to these. Especially, (3b), (3e), (3g), (3k), and (3m) are more desirable, and (3b) and (3m) are the most desirable.

[0015] As for X3 and X4, it is more desirable that it is O, and it is the most desirable in order that that all are O may raise ion conductivity. As for Z, it is desirable that they are a sulfonic group or its salt. It is desirable in order to show the dynamics property that a molding object is desirable that n1 and n2 are ten or more, and it is still more desirable that it is 100 or more. Moreover, although m1 and m2 may be any value, since ion conductivity becomes it high that m1/n1 or m2/n2 are between 0-0.5, they are desirable, and still more desirable in it being between 0-0.2.

[0016] Although the desirable example of the acid polymer in this invention is shown in - (4an) below (4a), it is not limited to these.

[Formula 14]

+;\(\frac{1}{2}\);\(\frac{1}{2 +103-041103-04110 +103-041103-041103-04110 代ひかしよれない。 (4m) + (1xx) - (0;0h," +\$0\$-0h;"0\$ <u></u> +2002-01-12002-01-12002-01-120

[0017] [Formula 15]

$$\begin{array}{c} \left\{\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(\begin{array}{c} \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right) \end{array}\right) \\ \left(A + A \right) \\ \left(A + A \right$$

[0018] (4a), (4c), (4e), and (4g) are desirable especially. These polymers are compoundable by the approach of well-known arbitration. For example, a screw (ortho aminophenol) compound can be obtained by being among dehydration solvents, such as polyphosphoric acid, carrying out heating stirring, and making the dicarboxylic acid which has a sulfonic group and a phosphonic acid radical react. The obtained polymer can be used by the well-known approach, separating and refining it. These polymers may be any of a homopolymer, a block copolymer, and a random copolymer (when m1 or m2 is 0), and can be used according to the purpose.

[0019] Although a part of the sulfonic group and phosphonic acid radical in the acid polymer of this invention may form metal ions, such as sodium, a potassium, magnesium, calcium, barium, aluminum, iron, titanium, and copper, a low-molecular amine, an imidazole compound, a pyridine derivative, a quinoline derivative, etc. and the salt, it is desirable that the rate of a salt is less than [20 mol %], and it is still more desirable that it is less than [10 mol %].

[0020] The basic polymer which has an acidic group in this invention can use what has an acidic group for the basic polymer structure of well-known arbitration. As an example, the copolymer of a vinyl amine, the copolymer of a vinyl sulfonic acid and a vinyl amine, and vinyl phosphonic acid, The copolymer of a vinyl amine and an acrylic acid, the sulfonation object of Pori (4-vinylpyridine), The copolymerization object of 4-vinylpyridine and a vinyl sulfonic acid, the copolymerization object of 4-vinylpyridine and vinyl phosphonic acid, The sulfonation object of Pori (2-vinylpyridine), the sulfonated polybenzimidazole, the aromatic series system polymer (polyether sulphone --) which has the sulfonated poly quinoline, the sulfonated poly quinoxaline, a pyridine ring, a quinoline ring, and a quinoxaline ring The polybenzimidazole which can mention the sulfonation object of polysulfone, a polyether, a polysulfide, the poly ketone, a polyether ketone, and a polyether ether ketone etc., and has a sulfone radical, the poly quinoline, and the poly quinoxaline are desirable. Although desirable structure is shown below, it is not limited to these. [0021]

[Formula 16]

[0022] [Formula 17]

[0023] The basic polymer which has these acidic groups can embellish a well-known basic polymer chemically, can also compound it, and can also compound it by the polymerization using the monomer which has an acidic group. It is installation of the phosphonic acid radical which passes through sulfonation by the Krol sulfuric acid, a sulfuric anhydride oleum, etc., and chloromethylation by chloro methyl ether as a former example, and the approach of introducing a sulfonic group and a phosphonic acid radical by making an alkyl ape ton, an alkyl halide phosphonic acid derivative, an alkyl halide sulfonic-acid derivative. etc. react, after ionizing the approach of compounding from polybenzimidazole, polyvinyl pyridine, the poly quinoline, and the poly quinoxaline and polybenzimidazole by the alkali-metal hydride etc. is mentioned. As the latter approach, 2-sulfo terephthalic acid, 2, 5-dicarboxy benzene phosphonic acid, 2, a 5-disulfo terephthalic acid, 2, 5-dicarboxy 1, 4-benzene diphosphonic acid, Which sulfo or a phospho terephthalic acid, 4-sulfoisophtharate, 5-sulfoisophtharate, 4, 6-disulfo isophthalic acid, 3, 5-dicarboxy benzene phosphonic acid, 2, 4-dicarboxy benzene phosphonic acid, 4, 6-dicarboxy - 1, 3-benzene diphosphonic acid, Which sulfo or phospho isophthalic acid, a screw (4-carboxy-3-sulfophenyl) sulfone, A screw (4-carboxy-2sulfophenyl) sulfone, the screw (4-carboxy-3-sulfophenyl) ether, The screw (4-carboxy-2-sulfophenyl) ether, 4, 4'-dicarboxy - 3 3'-disulfo bends phenon, Screw (4-carboxy-2-sulfophenyl) methane, 2, and 2-screw (4-carboxy-2-sulfophenyl) propane, Screw (4-carboxy-2-sulfophenyl) sulfide, 2, and 2-screw (4-carboxy-3sulfophenyl) hexafluoropropane, 1, 5-disulfo - 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 2-sulfo -1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, 4, 8-disulfo - Phospho [2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 4, 8-JIHOSUHO -2, 6naphthalene dicarboxylic acid / 6-] - The approach of compounding polybenzimidazole by using acidic group content dicarboxylic acid, such as 1 and 4-naphthalene dicarboxylic acid, as a raw material etc. is mentioned.

[0024] Although the amount of the acidic group in the basic polymer which has an acidic group can take any value, it is the range of 0.1 - 5.0 meq/g preferably. It is 1.0 - 3.0 meq/g more preferably. As for the molecular weight of the poly benzoxazole which has an acidic group or the poly bends thiazole, and the basic polymer which has an acidic group, it is desirable that it is the range of 1000-10 million, and it is more desirable that it is the range of 10000-1 million. A viscosity determination is simple although measurement of molecular weight can be performed by the approaches of well-known arbitration, such as a gel partition-

chromatography method, osmometry, light scattering measurement, and a viscosity determination. as an example of a viscosity determination -- a logarithm -- measurement of viscosity is indicated in the example. the case of upright (5a) linear molecules, such as a polymer (4a), -- a logarithm -- viscosity -- the range of 0.1-100.0 -- more -- desirable -- the range of 1.0-50.0 -- it is the range of 3.0-30.0 still more preferably. the case of flexibility (5q) molecules, such as a polymer (4ab), -- a logarithm -- it is more desirable that the range of the range of viscosity being 0.1-10.0 is 0.5-5.0 preferably. If any polymer has too small molecular weight, endurance, a dynamics property, etc. will get worse, if molecular weight is too large, solution viscosity etc. will become large and workability etc. will get worse.

[0025] although the amount of the basic polymer which has an acidic group to the poly benzoxazole or the poly bends thiazole which has an acidic group can take the amount of arbitration -- the mol of the acidic group of poly benzoxazole or the poly bends thiazole -- the mol of the basic group of a basic polymer which has an acidic group to a number -- the polymer electrolyte which was excellent in endurance and ion conductivity in it being further 20 - 50 desirable% that a number is for 10 - 100% can be obtained. As for the molecular weight of the poly benzoxazole which has an acidic group or the poly bends thiazole, and the basic polymer which has an acidic group, it is desirable that it is the range of 1000-10 million, and it is more desirable that it is the range of 10000-1 million. A viscosity determination is simple although measurement of molecular weight can be performed by the approaches of well-known arbitration, such as a gel partitionchromatography method, osmometry, light scattering measurement, and a viscosity determination. as an example of a viscosity determination -- a logarithm -- measurement of viscosity is indicated in the example. the case of upright (5a) linear molecules, such as a polymer (4a), -- a logarithm -- it is desirable that the range of viscosity is 0.1-100.0, it is more desirable that it is the range of 1.0-50.0, and it is desirable that it is the range of 3.0-30.0. the case of flexibility (5q) molecules, such as a polymer (4ab), -- a logarithm -- it is more desirable that the range of the range of viscosity being 0.1-10.0 is 0.5-5.0 preferably. If any polymer has too small molecular weight, endurance, a dynamics property, etc. will get worse, if molecular weight is too large, solution viscosity etc. will become large and workability etc. will get worse.

[0026] The approach of well-known arbitration can be taken in mixing of the amount of a basic polymer which has the poly benzoxazole or the poly bends thiazole which has an acidic group, and an acidic group. You may mix in the solvent which dissolves both both, since either is made into the salt, both can be mixed, and it can also return from a salt by the acid or alkali treatment after that. Both may be mixed under existence of a low-molecular acid or a base among a solvent.

[0027] The polymer electrolyte of this invention is extruded from a mixed solution or the isolated polymer electrolyte, and it can fabricate by the approach of arbitration, such as spinning, rolling, and the cast, on fiber or a film, or it can be used for a coating ingredient etc. In case it fabricates, it is desirable to fabricate from the solution which dissolved in the suitable solvent. As a dissolving solvent, although strong acid [, such as a non-proton polar solvent, and polyphosphoric acid, methansulfonic acid a sulfuric acid trifluoroacetic acid,], such as N,N-dimethylacetamide, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, a N-methyl-2-pyrrolidone, and a hexa methyl HOSUHON amide, can be used, it is not limited to these. Plurality may be mixed and used for these solvents in the possible range. Moreover, it is good as a means which raises solubility also considering what added Lewis acid, such as a lithium bromide, a lithium chloride, and an aluminum chloride, to the organic solvent as a solvent. As for the polymer concentration in a solution, it is desirable that it is 0.1 - 30% of the weight of the range. If too low, a moldability will get worse, and if too high, workability will get worse. It is 0.5 - 5 % of the weight preferably.

[0028] The method of acquiring a Plastic solid from a solution can use a well-known approach. For example, by immersion to the polymer non-solvent with which it can mix with the solvent which dissolves heating, reduced pressure drying, and a polymer etc., a solvent can be removed and the Plastic solid of an ionicity radical content polymer can be acquired. When a solvent is an organic solvent, it is desirable to make a solvent distill off by heating or reduced pressure drying. When a solvent is strong acid, being immersed in water, a methanol, an acetone, etc. is desirable. Under the present circumstances, it can also fabricate in the form compounded with other polymers if needed on fiber or a film. When it combines with the poly azole system polymer which is excellent in thermal resistance or a mechanical property, it is convenient for carrying out good shaping.

[0029] The desirable approach of fabricating the polymer electrolyte membrane of this invention is the cast from the solution of a polymer electrolyte. A solvent can be removed from the solution which carried out the cast as mentioned above, and an electrolyte membrane can be obtained. As for removal of a solvent, being based on desiccation is desirable from membranous homogeneity. Moreover, in order to avoid decomposition and deterioration of a polymer and a solvent, it is desirable to dry at the lowest possible

temperature under reduced pressure. A glass plate, a Teflon (trademark) plate, etc. can be used for the substrate which carries out the cast. When the viscosity of a solution is high, if a substrate and a solution are heated and the cast is carried out at an elevated temperature, the viscosity of a solution can fall and the cast can be carried out easily. Although especially the thickness of the solution at the time of carrying out the cast is not restricted, it is desirable that it is 10-1000 micrometers. When too thin, it becomes impossible to maintain the gestalt as film, and the uneven film will become easy to be made if too thick. It is 100-500 micrometers more preferably. The approach of controlling the cast thickness of a solution can use a wellknown approach. For example, using an applicator, a doctor blade, etc., it can be made fixed thickness, or cast area can be fixed using a glass petri dish etc., and thickness can be controlled by the amount and concentration of a solution. The solution which carried out the cast can obtain the more uniform film by adjusting the removal rate of a solvent. For example, when heating, in the first phase, it can be made low temperature and a vapor rate can be lowered. Moreover, when immersed in non-solvents, such as water, it is suitable in air and inert gas, time amount neglect of the solution is carried out, and the coagulation rate of a polymer can be adjusted.

[0030] Although the film of this invention can be made into the thickness of arbitration according to the purpose, from an ion conductivity field, a thing thin as much as possible is desirable. It is desirable that it is specifically 200 micrometers or less, and it is still more desirable that it is 10-50 micrometers.

[0031] Since the polymer electrolyte of this invention is excellent in ion conductivity and endurance, it is suitable for making it the shape of a film and film and using it as proton exchange film, such as a fuel cell. Furthermore, it can also use by using the polymer of this invention as a principal component as binder resin when producing the zygote of the polymer electrolyte membrane of this invention, and an electrode. Since the film / electrode zygote using the polymer electrolyte membrane of this invention have low internal resistance and high endurance, it can raise the generating efficiency of a fuel cell, and endurance greatly. [0032] The solid-state polyelectrolyte film / electrode zygote of this invention carried out the hotpress of a catalyst metal and the binding material to the polyelectrolyte film, sprayed the polymer electrolyte of this invention on the commercial gas diffusion electrode, or applied, was made to permeate, and can be joined and obtained on both sides of the aforementioned polyelectrolyte film. Moreover, a catalyst bed can be carried out inside, the hotpress of what carried out the laminating of the polymer electrolyte and catalyst of this invention by the repeat of spreading desiccation of the paste which distributed to homogeneity at the solvent can be carried out to resin films, such as Teflon, polypropylene, polyethylene, and polyethylene terephthalate, on both sides of the polyelectrolyte film, and it can also join to them. Moreover, a solvent can be dried and it can also join, after applying to a polyelectrolyte the paste which distributed the polymer polyelectrolyte and catalyst of this invention to homogeneity at the solvent by the brush, the brush, the applicator, spraying, printing, etc. Moreover, electrode material, such as carbon paper, and the polymer electrolyte membrane of this invention may be joined with this paste. Since these approaches make the ionicity radical alkali-metal salts, such as Na, beforehand, they may be performed, and they may carry out returning to the acid of a basis by the acid treatment after junction. As for the concentration of a solution or the polymer electrolyte under paste, it is desirable that it is 0.1 - 10 % of the weight. Moreover, a direct catalyst is also joinable to a polymer electrolyte membrane with sputtering etc.

[0033] A catalyst may consist of a conductive ingredient which supported the particle of a catalyst metal, and may contain other components. Metals are noble metals which use platinum as a principal component, and may contain other metals, such as a rhodium, palladium, gold, silver, iridium, and a ruthenium. As for the particle size of a catalyst, it is desirable that it is the range of 1-50nm. As for the amount of the catalyst over a polyelectrolyte, it is desirable that it is 50 - 1000% of range. As other components, a polytetrafluoroethylene and tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, a tetrafluoroethylene-

hexafluoro ethylene copolymer, etc. are mentioned as binding material.

[0034] Although the conditions of a hotpress can choose suitable conditions with the ingredient to be used, it is desirable that press temperature is 100-300 degrees C, and a press pressure is the range of 1-10MPa. [0035]

[Example] Although this invention is concretely explained using an example below, this invention is not limited to these examples. Various measurement was performed as follows.

[0036] (Ion conductivity measurement) the probe (product made from Teflon) top for its original work measurement -- the front face of a strip-of-paper-like film sample -- a platinum wire (diameter: 0.2mm) -pressing -- the constant temperature of 80-degree-C95%RH -- an alternating current impedance [in / a sample is held in - constant humidity oven (Nagano Science Equipment Mfg. Co., Ltd., LH-20-01), and / 10kHz between platinum wires] -- SOLARTRON1250FREQUENCY RESPONSE It measured by

ANALYSER. The distance between electrodes was changed, it measured and the conductivity which canceled the contact resistance between the film and a platinum wire by the following formulas from the distance between electrodes and the inclination which plotted the resistance measurement value was computed.

- polymer electrolyte membrane conductivity [S/cm] = -- the inclination between 1 / [film width cm] x [thickness cm] x resistance poles [omega/cm]
- Film / electrode zygote conductivity (S/cm) = the resistance (omega) / electrode surface product of (Thickness cm) / film (cm2)

[0037] (Polymer a logarithm viscosity) About the polymer concentration of 0.05g / methansulfonic acid solution of dl, it measured at 25 degrees C using the Ostwald viscometer.

[0038] (Waterproof trial) 50mg of polymer electrolyte membranes was enclosed into glass ampul with 5ml ion exchange water. Ampul was heated for three days at 105 degrees C. The ampul after cooling was opened and the solid was separated with the glass filter of 1G2. Reduced pressure drying of the filter was carried out at 80 degrees C overnight, and from the weight before and behind filtration, it found the weight of solid content and calculated weight percentage reduction.

Weight percentage reduction [%] = residue weight [mg] / 50x100 [0039] (Quantum of an ionicity radical) It was immersed in 50ml of 0.01-N NaOH water solutions, and 100mg of polymer electrolyte membranes was stirred at 25 degrees C overnight. Then, the neutralization titration was carried out in the 0.05-N HCl water solution. a neutralization titration -- the Hiranuma Sangyo Co., Ltd. make -- potentiometric titration equipment COMTITE-980 were used. Ionicity radical weight is calculated by the following formula. Ionicity radical content [meq/g] = (10-titration value [ml])/2 [0040] (Heat-resistant evaluation) the Shimadzu thermogravimetric analysis machine -- using TGA-50, for 10 minutes, the temperature up of about 2mg sample polymer was carried out the rate for 10-degree-C/, and it was measured after predrying at 100 degrees C under the argon ambient atmosphere. Temperature of the point of inflection of a weight change curve was made into heat loss-in-quantity initiation temperature.

[0041] (Example 1) m1/n1=0 and a logarithm -- poly benzoxazole (4a) 0.140g which has the acidic group which is viscosity 5.3 dl/g, and a logarithm -- heating stirring of the 30ml dimethyl sulfoxide (it omits Following DMSO) was carried out at 60 degrees C, and the basic polymers [0.028g and 0.06g] (5ae) triethylamine which has the acidic group which is viscosity 1.2 dl/g was dissolved. After filtering a solution with 1G2 glass filter, it flowed into the glass flat bottom petri dish with a diameter of 90mm, and subsequently reduced pressure drying was carried out for one day at 100 degrees C for two days by 40 degrees C, respectively, and DMSO was removed. The exfoliative film is 1N stirred gently. It processed for one day at the room temperature in a HCl water solution. The film was rinsed with ion exchange water and processed in 100-degree C ion exchange water for 1 hour. Then, the film was taken out and it dried under the nitrogen air current. The coefficient of water absorption when the obtained film being immersed in 25-degree C ion exchange water on the 1st was 85 % of the weight to membranous dry weight. The various evaluation results about the film are shown in Table 1.

[0042] (Examples 2-16) The polymer and the mixing ratio were changed, and also the film was produced in the same procedure as an example 1, and various evaluations were performed. An evaluation result is shown in Table 1.

[0043] (Example 17) m1/n1=0 and a logarithm -- 10ml methansulfonic acid (it omits Following MSA) was stirred at the room temperature, and acid polymer (4a) 0.140g which is viscosity 5.3 dl/g, and polymer (5o) 0.030g were dissolved. After filtering a solution with 1G2 glass filter, it cast by the thickness of 600 micrometers on the bottom glass plate of nitrogen-gas-atmosphere mind. After leaving it under nitrogen-gas-atmosphere mind then for 1 hour, it was immersed in ion exchange water and it was made to solidify. The obtained film was immersed in ion exchange water for several days, exchanging ion exchange water until the acid was no longer detected. Then, the film was fixed to the metallic frame and it dried under the nitrogen air current. An evaluation result is shown in Table 1. The transparency IR spectrum of the film measured using the 270by Hitachi, Ltd.-30 form infrared spectrophotometer is shown in drawing 1. [0044] (Examples 19-28) The polymer and the mixing ratio were changed and also the film was produced in the same procedure as an example 17. An evaluation result is shown in Table 1.

[0045] (Example 23) The paste was adjusted to glycerol 5g by carrying out mixed distribution so that it might become homogeneity about carbon black (particle diameter is 20-30nm) 0.72g and 1g (Du Pont; "20% of Nafion (trademark) solutions") of Nafion (trademark) solutions whose amount of platinum support is 20wt(s)%. By spraying the obtained paste with a spray, it applied to one field of the polymer electrolyte membrane obtained in the example 1, and reduced pressure drying was carried out. Reduced pressure drying

of the paste was applied and carried out also like another field. The amount of platinum support of the obtained /electrode zygote was 0.5 mg/cm2. When this conductivity was measured, it was 1.5x10-3 S/cm. [0046] (Examples 1-2 of a comparison) Instead of the basic polymer which has an acidic group, it is the following structure.;

N,N-dimethylacetamide (it omits Following DMAc) was used as the solvent using ** polybenzimidazole (it omits Following PBI), and also the film was produced like the example. An evaluation result is shown in Table 1

[0047] (Example 3 of a comparison) Instead of the basic polymer which has an acidic group, it is the following structure.;

** polybenzimidazole (it abbreviates to p-PBI below) was used, and also the film was produced like the example. An evaluation result is shown in Table 1.

[0048] (Example 4 of a comparison) Various evaluations were performed about Nafion (trademark)112 (Du Pont make) which is a commercial ion exchange membrane. An evaluation result is shown in Table 1. [0049]

110	h ! ^	
111	1316	- 1
[Ta	~~	•

表演列 一方の 一方の	No.	#1	ヘンスオ	を有する キサゾール ス・チアゾール		使性基础 基基性和	有する リマー	(b)の(a)に 対する	混合	膜厚	JEO .	イオン 伝導性	耐熱性	耐水性
表情好2 4a				対数粘度	構造	m/n			2000年	μm	(meq/g)		(10)	(%)
表演符4	実施例1		0.00	6.4		0.00	1.7							
表演列名		40			1	0.00	1.7							
東海伊5 4e 0.10 3.3 5ae 0.00 1.7 0.300 DMSO 20 2.87 0.34 390 92 2 2.8万 0.44 390 93 93 93 0.00 1.7 0.00 1.7 0.300 DMSO 21 2.87 0.44 390 93 93 93 0.00 1.7 0.00 1.9 0.300 22 2.55 0.57 390 98 93 93 93 93 93 93 93 93 93 93 93 93 93	342		0 .10	7.5										
表演例 48 0.10 3.3 5ab 0.10 1.9 0.200														
表演例		4e	0.10	3.3	5ae				DMSO					
表演例 4 0.10 3.2 0.10 1.9 0.200 22 2.55 0.57 390 98 398 398 398 390 97 398 3														
表演列 4 0.10 3.2 0.10 1.9 0.200 23 2.50 0.34 390 97 表演列 4 0.00 6.4 0.00 1.8 0.300 0.00 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.00 1.8 0.300 0.10 2.2 0.200 0.10 2.2 0.200 0.10 2.2 0.200 0.10 2.2 0.200 0.10 2.2 0.200 0.10 2.2 0.200 0.10 2.2 0.200 0.10 2.2 0.200 0.10 2.2 0.200 0.10 1.9 0.300 0.10 1.9 0.300 0.10 0.10 1.9 0.300 0.10 1.9 0.300 0.10 1.9 0.300 0.10 1.9 0.300 0.10 1.9 0.300 0.10 1.9 0.300 0.10 1.9 0.300 0.10 1.9 0.300 0.10 1.9		l l	0.00	1.7		0.00	1.7							
表演列10		4i												
実施領11 4a 0.00 6.4	92 10 10		0.10	3.2		0.10	1.9							
表 第 12 を 0.00 0.4	全体包订					0.00	1.8							88
実施例13 4c 0.10 3.3 5al 0.00 1.8 0.300 DMSO 22 2.85 0.40 390 94	事施例12	40	0.00	6.4			2.2					0.34	390	90
表演列18 4i 0.10 3.2 0.00 1.8 0.300 22 2.82 0.38 390 92 22 2.82 0.38 390 99 94 第 例18 4e 0.00 6.4 0.10 1.9 0.200 2.3 0.300 MSA 21 2.88 0.78 390 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 9	実施例13		0.10				1.8		2000	22	2.65	0.40	390	94
表情別 4 0.10 3.2 0.00 1.8 0.300 22 2.82 0.38 390 99	【実施例14		0.10	3.3	Dail	0.10	2.2	0.200	DMISO	20	2.78	0,48	390	92
業務例18	実施例15	4:	0.10	2.2	ı	0.00	1.8	0.300		22	2.82	0.38	390	99
表 1 2 3 0.00	宴集例16		0.10	3.2		0.10	2.2	0.200						
表演列3 4e 0.10 3.3 5k 0.00 2.3 0.300 MSA 24 3.15 0.70 390 87 24 3.15 0.70 390 87 24 3.15 0.70 390 87 24 3.15 0.70 390 87 24 3.15 0.70 390 87 24 3.15 0.70 390 87 24 3.15 0.70 390 87 24 3.15 0.70 390 87 24 3.15 0.70 390 87 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	実施例17	4-	0.00	8.4		0.00	2.3	0.300						
数据 22 4 0.10 3.2 0.00 2.3 0.300 2.3 2.79 0.45 390 94] 🕶	0.00	0.4	1 1	0.10								
表演学20	実施例19	40	0.10	19	5L	0.00	2.3		MSA					
★		_ ==	V.10	3.5	~									
実施製22 4e 0.00 6.4 0.00 1.9 0.200 20 29 0.61 395 9月 2 10 2.78 0.45 395 9月 2 10 2.78 0.4		اند	0.10	32										
支援機関25 4e 0.10 3.6 5u 0.10 1.7 0.200 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1.5 0.300 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1 1.5 0.000 MSA 19 2.03 0.04 390 95 1 1 1.5 0.000 MSA 19 2.03 0.			0	J										
東京学25 4e 0.10 3.6 5u 0.00 1.9 0.300 東京学25 4e 0.10 3.6 5u 0.00 1.9 0.300 東京学27 4i 0.10 3.2 0.00 1.9 0.300 東京学28 4a 0.00 6.4 PBI - 1.5 0.300 DMSO 20 2.12 0.05 395 92 比較例2 4e 0.10 3.3 PBI - 1.5 0.300 DMSO 20 2.12 0.05 390 90 比較例3 4i 0.10 3.2 p-PBI - 10.1 0.200 MSA 19 2.03 0.04 390 95		امها	000	6.4	1									
1.7 0.200 MSA 21 2.75 0.40 395 97 395 98 395				J. V.										
要素質28		مه	0.10	3.6	Б ա.				MSA					
実施領28 4 0.10 3.2 0.10 1.7 0.200 20 2.86 0.49 395 92 比較例1 4a 0.00 6.4 PBI - 1.5 0.300 DMSO 20 2.12 0.05 390 90 比較例2 4e 0.10 3.3 PBI - 10.1 0.200 MSA 19 2.03 0.04 390 95		-		-										
H		4i	0.10	3.2					{					
H	- ************************************	4-	0.00	-	\vdash	7	1./		DISC					
比較明3 4 0.10 3.2 p-PBI - 10.1 0.200 MSA 19 2.03 0.04 390 95					P81	<u> </u>	1.5							
APAC P 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	- CENT				DD*	<u> </u>	10.1							
	比較例4	41			D-PB1	<u> </u>	10.1	1 V.ZVV	INCH	50	1.10	0.15	300	98

[0050]

[Effect of the Invention] With the polymer electrolyte of this invention, the polymer electrolyte excellent in ion conductivity and endurance, a polymer electrolyte membrane, the film / electrode zygote can be offered.

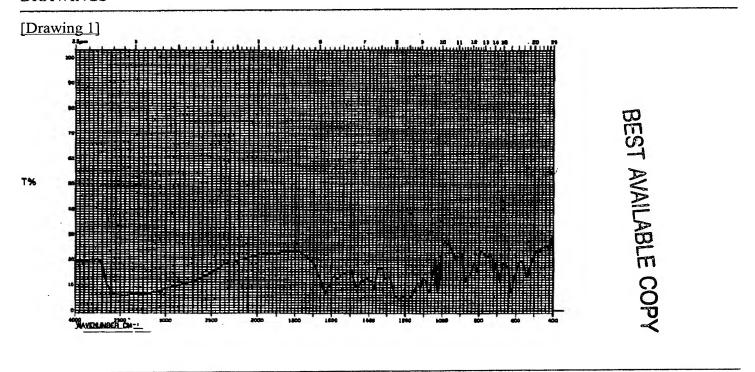
[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-022709

(43)Date of publication of application: 24.01.2003

(51)Int.CI.

H01B 1/06 CO8L 79/04 C08L101/02 HO1B 8/02 HO1M HO1M

(21)Application number: 2001-208225

(71)Applicant: TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing:

09.07.2001

(72)Inventor: KITAMURA KOTA

SAKAGUCHI YOSHIMITSU

(54) BLENDED POLYMER ELECTROLYTE, ELECTROLYTIC MEMBRANE HAVING THE ELECTROLYTE AS MAIN COMPONENT, AND MEMBRANE /ELECTRODE JUNCTION CONTAINING THE ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyelectrolyte superior in ionic conductivity and durability and suitable for a proton exchange membrane or the like of a fuel cell, and provide an electrolyic membrane having the electrolyte as the main component, and a membrane/electrode junction containing the electrolyte.

SOLUTION: This is a blended polymer electrolyte composed of a mixture of (a) polybenzoxazole or polybenzthiazole having not less than one kind of groups selected from a sulfonic acid group and its salts or a phosphonic acid group and its salts, and (b) a basic polymer having at least one kind of groups selected from groups composed of a sulfonic acid group and its salts, a phosphonic acid group and its salts, and a carboxylic acid group and its salts.

merifiiß ist

(12) 公開特許公報(A)

テ-73-1*(参考)	1/06 A 4J002	79/04 Z 5G301	101/02 5H026	1/12 Z	8/02 P	(全15頁) 最終頁に続く	, 000003160	東洋紡績株式会社	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号	1 北村 幸太	從賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績	株式会社総合研究所内	f 坂口 佳充 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績	株式会社総合研究所内	Fターム(参考) 4,002 B,1002 CMO02 CM031 GQ02	5G301 CA30 CD01	5H026 AA06 CX05	
н П	H 0 1 B	C 0 8 L		H 0 1 B	H 0 1 M		(71) 出願人		•	(72) 発明者			(72) 発明者			Fターム(名			
铁別記号	90/1	79/04	101/02	1/12	8/02	審査請求 未請求 請求項の数5 OL	特顯2001-208225 (P2001-208225)		平成13年7月9日(2001.7.9)										,
(51) Int. C.I. 7	H 0 1 B	C 0 8 L		H 0 1 B	H 0 1 M		(21) 出願番号		(22) 出顛日							٠			

(54) 【発明の名称】ブレンドポリマー電解質、該電解質を主成分とする電解質膜、及び該電解質を用いた膜/電極接合体

(57) [要約]

オン伝導性と耐久性に優れた高分子電解質、該電解質を 主成分とする電解質膜、及び該電解質を含む膜/電極接 【課題】 燃料電池のプロトン交換膜などに好適な、イ 合体の提供。 (a) スルホン酸基及びその塩、又はホ スホン酸基及び蘇の塩からなる群より選ばれる一種以上 の基を分子中に 1 個以上有するポリペンズオキサゾール 又はポリベンズチアゾールと、(b)スルホン酸基及び その塩、ホスホン酸基及びその塩、カルボン酸基及びそ の塩からなる群より選ばれる一種以上の基を分子中に1 **個以上有する塩基性ポリマーとの混合物からなるブレン** ドポリマー電解質 【課題手段】

[(E)] 【請求項1】 (a) スルホン酸基及びその塩、又はホ スホン酸基及び蘇の塩からなる群より選ばれる一種以上 の基を分子中に1個以上有するポリペンズオキサゾール 個以上有する塩基性ポリマーとの混合物からなることを 又はポリベンズチアゾールと、(b)スルホン酸基及び その塩、ホスホン酸基及びその塩、カルボン酸基及びそ の塩からなる群より選ばれる一種以上の基を分子中に1 特徴とするブレンドボリマー電解質。 (特許額状の範囲)

(元) チアゾールが下記一般式 (1) 又は (5) ; $-\frac{1}{4}Ar^{1}-Ar^{2}\frac{1}{n^{1}}\left\{Ar^{3}-Ar^{4}\right\}_{n^{2}}$

特開2003-22709

8

と、AF3及びAF4からなる繰り返し単位とか、ランダ ム又はブロックで連結していることを没す。式中、Ar [式(1)は、Ar'及びAr²からなる繰り返し単位 '及びA r "は下記一般式 (2) ;

【請求項2】 ポリベンズオキサゾール又はポリベンズ 10 【化2】

1007 100Y

で丧される残基より選ばれる一種以上の残基を表し、A *2、C(CH3)2、C(CF3)、S(=0)2のいずれ かを表す。Ar²は下記一般式(3); 及びX2はO又はSを表す。YはO、S、C=O、CH * r'とAr"は同一であっても異なっていてもよい。X'

(分 分

0°0.0°0.0°0.0°0 0-0-0-0-0-0-0-0 で扱される群より選ばれる一種以上の残塞を表す。Ar ※【化4】 4は下記一般式 (4);

で表される残基よりなる群より選ばれる一種以上の残器 *000の整数をそれぞれ表す。] を表す。n¹は1~100000整数を、m¹は0~10★40 【化5】

(보 2)

[式(5)は、それぞれの繰り返し単位が、ランダム又 PO₃H₂基、及びそれらの塩から選ばれる1種以上の基 を表す。9は1~3の整数を、n2は1~10000の はブロックで連結していることを表す。式中、X³及び X*はS原子又はO原子のいずれかを表し、これらは同 ーであっても異なっていてもよい。2は、SO3H基、

す。]で表されることを特徴とする請求項」に記載のブ 整数を、m²は0~1000の整数をそれぞれ投 フンドボリレー略路超。

【請求項3】 塩基性ボリマーが、2 ーピニルビリジン 50 共重合体、ポリベンズイミダゾール、ポリキノリン、ポ の重合体及びその共重合体、4ービニルビリジンとその

ereitet Bilfilipion

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のブレン ドポリマー電解質を主成分とする電解質膜。

ドポリマー電解質膜を、膜及び/又は電極層に含むこと 【請求項5】 請求項1~3のいずれかに記載のブレン を特徴とする膜/電極接合体。

【発明の詳細な説明】

[0000]

して有用なポリマー電解質、それを主成分とする電解質 膜、及び該電解質を用いた膜/電極接合体に関するもの 【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質膜と

[0002]

ン導電率と共に化学的、熱的、電気化学的及び力学的に 十分安定なものでなくてはならない。このため、長期に 現在主に検討されている水紫を燃料として80℃付近で わたり使用できるものとしては、主に米デュポン社製の て、水電解相や燃料電池を挙げることができる。これら 含水率が急激に落ちる他、膜の軟化も顕著となる。この 池においては、膜内のメタノール透過による性能低下が ストホン酸に比べた水柏・筋造しやすく、高湿度下やの 【従来の技術】液体電解質のかわりに高分子固体電解質 に用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロト 「ナフィオン(登録商標)」を代表例とするパーフルオ ロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしなが ら、100℃を超える条件で運転しようとすると、膜の ため、将来が期待されるメタノールを燃料とする燃料電 運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎるこ る電解質膜として、ポリエーテルエーテルケトンやポリ エーテルスルホン、ポリスルホンなどのポリマーにスル ホン酸基など酸性基を導入した、いわゆる炭化水素系ポ リマー電解質が近年盛んに検討されている。しかしなが 【0000】 パーフルオロカーボンスルホン酸膜に代わ ら、
抜化水素系ポリマー酯解質はパーフルオロカーボン 起こり、十分な性能を発揮することはできない。また、 をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例とし とが燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。 耐久性に問題があった。

【0004】膨潤を抑制する方策の一つとして、塩基性 取解質中のスルホン酸基などの酸性基を、塩基性ポリマ ポリマーとの混合が行なわれている。これは、ポリマー **一によって架橋することで勝潤を抑制しようとするもの** である。例えば、スルホン酸基を有するポリエーテルス トン(敷性ポリマー)と、ポリベンズイミダゾール(塩 基性ポリマー)との混合物 (国際公開特許公報MO99 ルホンやスルホン酸基を有するポリエーテルエーテルケ /54389号公報)などが知られている。 しかしなが

エーテルエーテルケトンは、酸や熱によるスルホン酸基 の脱離が起こりやすく耐久性が充分ではなかった。

510号公報では、2,5-ジフルオロー3,6-ジス ゾールとポリベンズイミダゾールの混合物からなる膜が 【0005】 一方、国際公開特許公報WO01/01 ルホテレフタル融や、2, 2, ージスルホー4, 4' ー 記載されているが、そのイオン伝導性に関しては記述さ **ジフェニルエーテルジカルボン酸を用いたポリベンズア**

は、パーフルオロカーボンスルホン酸や、スルホン酸基 ホン酸基を有するポリベンズイミダゾールと塩基性の熱 硬化性化合物との分子複合体が、米国特許公報第602 5 4 3 9 号にはスルホン酸基を有するポリベンズイミダ を有するポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエ **ーテルエーテルケトンなどの他のポリマー電解質よりも** 【0006】米国特許公報第5998550号にはスル それぞれ記載されているが、いずれにおいても電解質な ど電気化学的な用途に関しては述べられていなかった。 ゲールと塩基性の熱可塑性ポリマーとの分子複合体が、 また、スルホン酸基を有するポリペンズイミダゾール イオン伝導性が低いという欠点があった。 2

【0007】一般に、酸性ポリマーに塩基性ポリマーを 混合することで耐久性は向上するものの、同時に酸性ポ リマーが本来有していたイオン伝導性を犠牲にするもの であった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、燃料 電池のプロトン交換膜などに好適な、イオン伝導性と耐 久性に優れた高分子電解質、該電解質を主成分とする電 解質膜、及び該電解質を含む膜/電極接合体を提供する ことにある。

[6000]

8

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的 を達成するために鋭意研究を重ねた結果、酸性基を有す るポリペンズオキサゾール又はポリペンズチアゾールと て、耐久性、イオン伝導性などに優れた性能を示すポリ マー電解質、電解質膜、及び膜/電極接合体が得られる 酸性基を有する塩基性ポリマーを混合することによっ ことを見出し、本発明の完成に至った。

【0010】 すなわち本発明は、

\$

分子中に1個以上有するポリペンズオキサゾール又はポ **酸基及び蘇の塩からなる群より選ばれる一種以上の基を** 塩、ホスホン酸基及びその塩、カルボン酸基及びその塩 からなる群より選ばれる一種以上の基を分子中に1個以 上有する塩基性ポリマーとの混合物からなるプレンドポ リマー電解質。(2) ポリペンズオキサゾール又はポ (a) スルホン酸基及びその塩、又はホスホン リベンズチアゾールと、(b)スルホン酸基及びその リベンズチアゾールが下記一般式(1)又は(5);

特開2003-22709 3

> (¥)

*ム又はブロックで連結していることを表す。式中、Ar 1及びAr3は下記一般式(2);

[167]

と、Arョ及びAr~からなる繰り返し単位とか、ランダ* 「式(1)は、Ar'及びAr2からなる繰り返し単位

で表される残基より選ばれる一種以上の残基を表し、A ※2、C (CH3) 2、C (CF3)、S (=0) 2のいずれ かを表す。Ar2は下記一般式(3); 及びX2は0又はSを表す。YはO、S、C=O、CH ※ r¹とAr³は同一であっても異なっていてもよい。X¹

で表される群より選ばれる一種以上の残基を表す。Ar ★【化9】 4は下記一般式(4):

0.0.0.0.0.0.0.0.0

☆0000盤数をそれぞれ表す。〕 [(E 1 0] m'は0~10☆ で表される残基よりなる群より選ばれる一種以上の残基 を喪す。n'は1~100000整数を、 (32)

[式(5)は、それぞれの繰り返し単位が、ランダム又 PO₃H₂基、及びそれらの塩から選ばれる1種以上の基 ンドポリマー電解質であり、並びに、(3) 塩基性ボ す。」で表されることを特徴とする(1)に記載のブレ はプロックで連結していることを表す。式中、X3及び X*はS原子又はO原子のいずれかを表し、これらは同 を表す。qは1~3の整数を、n²は1~10000の ーであっても異なっていてもよい。 Zは、SO3H基、 整数を、m²は0~10000整数をそれぞれ表

体、4ーピニルピリジンとその共軍合体、ポリベンズイ ミダゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリンからなる 群より選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とす る、(1)又は(2)に記載のブレンドボリマー 昭縣知 であり、並びに、(4) (1)~3のいずれかに記録 のブワンドボリマー色解質を主成分とする危解知識であ り、並びに、(5) (1)~(3)のいずれかに記載 のブレンドポリマー钼解質膜を、膜及び/又は暗極層に 含むことを特徴とする膜/電極接合体、である。

2 リマーが、2 - ビュルアリジンの重合体及びその共宜合

STONE IIA IEB LIZEST

TOO SELLA IN BUTTER

[4E6]

ස

ら、スルホン化ポリエーテルスルホンやスルホン化ポリ

4

特照2003-22709

9

* $(3a) \sim (3t)$

が挙げられるがこれに限定されるものではない。より好 #Lvod(1b), (1c), (1e), (1f), (18)、(11)であり、最も好ましいのは(1 b)、(1c)である。

ば良いが、2個以上あってもよい。スルホン酸基とホス ホスホン酸基、カルボン酸基、及びそれらの塩を挙げる ことができる。中でもスルホン酸基、ホスホン酸基が好 アルミニウム、鉄、チタン、銅などの金属イオンや、低 0~9 9モル%の間にあることが好ましく、2 0モル% 以下であることがより好ましく、10モル%以下である ことがさらに好ましい。酸性基の個数は1個以上であれ ましく、スルホン酸基がイオン伝導性を高めるためによ 分子のアミン、イミダゾール化合物、ピリジン誘導体、 キノリン誘導体などが挙げられる。全酸性基中の塩は、 ム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、 り好ましい。塩を構成する化合物としては、ナトリウ 【0012】Ar²の酸性基としては、スルホン酸基、 ホン酸などのように異なる酸性基が混在していてもよ

基を表す。芳香族基中には、炭素数1~6のアルキル基 ましい。酸性基は、芳香族環に直接又はアルキル基など 子供与性基が結合していないことが好ましい。特に限定 ※【0013】芳香族基とは、1個以上の芳香族環を含む やその誘導体、O、Sなどのヘテロ原子を含んでいても **詰する基として存在していることが好ましい。芳香族頭** とは、ペンゼン環、ナフタレン環などの炭化水素基の他 に、ピリジン環、キノリン環などの芳香族複素環も含ま 有結合で結合しているハロゲン元素を含まないことが好 の他の有機基を介して結合していることが好ましい。頤 性基の脱離を抑制するため、酸性基が結合している芳香 族環には、アルキル基、エーテル基、アミノ基などの電 記の構造 (2 a) ~ (2 d) で表される基を挙げること よいが、その場合、芳香族環の置換基や、芳香族環を選 れる。Ar²中に、ハロゲン元素が共有結合で結合して いると廃棄時に環境に悪影響を及ぼすため、Ar²は共 されるものではないが、Ar²の好ましい例として、下 ができる。 ಜ \$

い。中でも(3b)、(3e)、(3g)、(3k)、 (3m)がより好ましく、(3b)、(3m)が優も好

く、いずれも〇であることがイオン伝導性を高めるため に最も好ましい。 2 はスルホン酸基又はその塩であるこ とが好ましい。n'及びn²は10以上であると成型体が 好ましい力学特性を示すためより好ましく、100以上 【0015】X*及びX*はOであることがより好まし

憩の値であってよいが、m1/n1又はm2/n2が0 ~0.5の間であると、イオン伝導性が高くなるためよ 【0016】本発明における酸性ポリマーの好ましい例 り好ましく、0~0.2の間であるとさらに好ましい。

[(E14]

を挙げることができるがこれらに限定されるものではな 20 であることがさらに好ましい。また、m1及びm2は任

【0014】Ar⁴の好ましい例としては、下記の残基 *

中でも (2a) かより好ましい。

を以下 (4a) ~ (4an) に示すが、これらに限定さ れるものではない。 POMPLIA 198 LEIST

特開2003-22709

*** 'to !'d''d!+'to !'d''+

(46)、(48)である。これらのボリマーは公知の **ーアミノフェノール)化合物を、スルホン酸基やホスホ** ン酸基を有するジカルボン酸とを、ポリリン酸などの脱 水溶媒中で加熱機拌して反応させることで得ることがで ランダムコポリマーのいずれであってもよく、目的に応 任意の方法で合成することができる。例えば、ピス(の きる。得られたポリマーは公知の方法で分離、精製して 使用することができる。これらのポリマーは、ホモポリ マー (m'又はm²が0の場合)、ブロックコポリマー、 【0018】中でも好ましいのは(4a)、(4c)、 じて使用することができる。

するものを使用することができる。例としては、ビニル ピニルホスホン酸の共宜合体、ピニルアミンとアクリル **作物、4 ーピニルピリジンとピニルスルホン酸の共重合**

数の共重合体、ポリ(4 ーピニルピリジン)のスルホン 物、4ーピニルピリジンとピニルホスホン酸の共通合

マーは、公知の任意の塩基性ポリマー構造に酸性基を有 アミンとビニルスルホン酸の共塩合体、ビニルアミンと

#10-0-10110-1011 # 10-0-10110-101

方式交叉交叉。方式交叉或型 まる。今人なまる人なお きょう・くんなまるよなも

まないのまなどか。大などのまなどのか。

ノ、イミダゾール化合物、ピリジン誘導体、キノリン誘 モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であ 【0019】本発明の敵性ポリマーにおける、スルホン ム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウ ム、鉄、チタン、銅などの金属イオンや、低分子のアミ 導体などと塩を形成していても良いが、塩の割合が20 **酸基及びホスホン酸基の一部が、ナトリウム、カリウ**

エーテル、ポリスルフィド、ポリケトン、ポリエーテル 毡、ヂリ(2 - ガーラガリジン)のスラキン介を、メラ ホン化したポリベンダイミダゾール、スルホン化したポ リキノリン、スルホン化したポリキノキサリン、ピリジ ン環やキノリン環及びキノキサリン環を有する芳香族系 ケトン、ポリエーテルエーテルケトン)のスルホン化物 ズイミダゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリンが好 ましい。好ましい構造を以下に示すがこれらに限定され ポリマー (ポリユーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ などを挙げることができ、スルホン基を有するポリベン

【0020】 本発明における酸性基を有する塩基性ポリ

いっているます。おのからは、これのからなるまである。 **おおくなまりなな **おらくなまりなな

[K15]

特開2003-22709

まるなるまです。 まななまではない。 まななまでなるまである。 まななまななまななまななまなな。 まななままななまななまなな。 まるなるまするない。まるなるまさるなるという。 toological toological さっている。これのは、これのはいできるのできるという toatoriogor toatoriogor

30 [(E17]

TO TO THE ta at a forta at a total ... ta at attanta of #p'afofojojoj #0,40-040,440,4540,44. * Total Alithard **

によって合成することもできる。前者の例としては、ク は、公知の塩基性ポリマーを化学的に修飾して合成する こともできるし、酸性基を有するモノマーを用いて重合 クロロメチルエーテルによるクロロメチル化を経るホス ルピリジン、ポリキノリン、ポリキノキサリンから合成 化アルキルホスホン酸誘導体、ハロゲン化アルキルスル スホン酸基を導入する方法などが挙げられる。後者の方 法としては、2 -- スルホテレフタル酸、2,5-ジカル ル酸、2、5ージカルボキシ1、4ーベンゼンジホスポ ン酸、などのスルホ又はホスホテレフタル酸、4ースル ホイソフタル酸、5ースルホイソフタル酸、4, 6ージ ホン酸基の導入で、ポリペンズイミダゾール、ポリビニ する方法や、ポリペンズイミダゾールをアルカリ金属水 素化物でイオン化した後、アルキルサルトン、ハロゲン ホン酸誘導体などを反応させることでスルホン酸基やホ ポキシベンゼンホスホン酸、2, 5ージスルホテレフタ カルポキシー 3 — スルホフェニル)スルホン、ピス(4 塾、などのスルホ又はホスホイソフタル酸、ピス(4-ロル硫酸、無水硫酸発煙硫酸などによるスルホン化や、 スホン酸、2,4 — ジカルボキシベンゼンホスホン酸、 【0023】これらの酸性基を有する塩基性ポリマー 1, 6 - ジカルボキシー1, 3 - ベンゼンジホスホン

(4ーカルボキシー3-スルホフェニル) エーテル、ビ ジカルボン酸を原料としてポリベンズイミダゾールを合 メタン、2,2 ーピス(4 ーカルボキシー2 ースルホフ ェニル) プロパン、ピス(4ーカルボキシー2ースルホ フェニル) スルフィド、2,2 ーピス(4 ーカルボキシ スルホー1,4ーナフタレンジカルボン酸、4,8ージ スルホー2,6一ナフタレンジカルボン酸、4,8一ジ ホスホー2,6 ーナフタレンジカルボン酸、6 ーホスホ - 1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、などの酸性基含有 4, 4' ージカルボキシー3, 3' ージスルホベンズン ェノン、ピス(4-カルボキシー2-スルホフェニル) ス(4ーカルポキシー2-スルホフェニル)エーテル、 5 — ジスルホー2.6 — ナフタレンジカルボン酸、2 ー3ースルホフェニル)へキサフルオロプロパン、

【0024】酸性基を有する塩基性ポリマー中の酸性基 0~3.0meq/8である。酸性基を有するポリ **ペンズオキサゾール又はポリペンズチアゾール、及び酸** ~10000000節囲であることがより好ましい。分 の最は任意の値を取ることができるが、好ましくは0. 1~5.0meg/gの範囲である。より好ましくは **衣する方法などが挙げられる。**

ಜ 施例に記載する。ポリマー(4a)、(5a)などの副 はポリベンズチアゾールに対する、酸性基を有する塩基 ペンズオキサゾール又はポリペンズチアゾールの酸性基 のモル数に対して、酸性基を有する塩基性ポリマーの塩 基性基のモル数が、10~100%の間であることが好 ましい、さらに20~50%であると耐久性及びイオン 伝導性に優れたポリマー電解質を得ることができる。酸 【0025】酸性基を有するポリペンズオキサゾール又 性ポリマーの量は任意の数をとることができるが、ポリ アゾール、及び酸性基を有する塩基性ポリマーの分子量 しく、10000~1000000の穏田であることが フィー法、漫選圧法、光散乱法、粘度測定法など公知の 任意の方法で行なうことができるが、粘度測定法が簡便 0.0の範囲であることが好ましく、1.0~50.0 10.0の範囲であることが好ましく0.5~5.0の 分子量が大きすぎると溶液粘度などが大きくなり加工性 性基を有するポリペンズオキサゾール又はポリペンズチ より好ましい。分子量の測定は、ケル分配クロマトグラ である。粘度測定法の一例として、対数粘度の測定を実 の範囲であることがより好ましく、3.0~30.0の 範囲であることが好ましい。ポリマー(4ab)、(5 q)などの屈曲性分子の場合には、対数粘度が0.1~ 範囲であることがより好ましい。いずれのポリマーも、 直な直線状分子の場合には、対数粘度が0. 1~10 分子負が小さすぎると耐久性や力学特性などが悪化し、 などが悪化する。

[0026] 酸性基を有するボリペンズオキサゾール又はボリペンズチアゾールと酸性基を有する塩基性ボリマーの量の混合には、公知の任意の方法を取ることができる。両者を共に溶解する溶媒中で混合しても良いし、どちらか一方を塩にしておいてから両者を混合し、その後、酸又はアルカリ処理によって塩からもに戻すこともできる。溶媒件、低分子の酸又は塩基の存在下で両者を混合してもよい。

【0027】本発明のポリマー電解質は、混合溶液又は単離したポリマー電解質から押し出し、紡糸、圧延、キ 50

を調整することでより均一な膜を得ることができる。例

て一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。 キャストした溶液は、溶媒の除去速度

マストなど任意の方法で繊維やフィルムに成形したり、 コーティング材料などに使用したりすることができる。 成形する際には、適当な浴線に溶解した溶液から成形することが好ました。溶解する溶媒としては、N、Nージメチルアセトアミド、N、Nージメチルホルムフミド、ジメチルスルホキシド、Nーメチルー2ービロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなど非プロトン極性溶媒 や、ポリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオ ロ酢酸などの強酸を用いることができるがこれらに限足 されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で数 数を混合して使用してもよい。また、溶解性を向上させ る手段として、臭化リテウム、塩化プウム、は化プル ミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶 媒としてもよい。溶液中のボリマー減度は0.1-30 質量%の範囲であることが好ましい。低すぎると成形 か悪化し、高すぎると加工性が悪化する。好ましくは 0.5~5塩量%である。

なり加工性などが悪化する。

【0028】溶液から成形体を得る方法は公知の方法を用いることかできる。例えば加熱、減圧乾燥、ボリマーを溶解する溶媒と混和できるボリマー非溶媒への浸渍などによって、溶媒を除去しイオン性基含有ボリマーの成形体発得ることができる。溶媒が有機溶媒の場合は、加媒が強酸の場合には、ボ、メタノール、アセトンなどに浸漬することが好ましい。この際、必要に応じて他のボリマーと複合された形で繊維やフィルムに成形することもできる。耐熱性や機械的特性に優れるボリアゾール系ボリマーと組み合わせると、良好な成形をするのに部合がよい。

しい方法は、ポリマー電解質の溶液からのキャストであ ことが膜の均一性からは好ましい。また、ポリマーや溶 煤の分解や変質をさけるため、減圧下でできるだけ低い とができる。溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を の厚みは特に制限されないが、10~1000 mであ 【0029】本発明のポリマー電解質膜を成形する好ま る。キャストした溶液から前記のように溶媒を除去して 電解質膜を得ることができる。溶媒の除去は乾燥による は、ガラス板やテフロン(登録商標)板などを用いるこ 加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容 ることが好ましい。 弾すぎると膜としての形態を保てな くなり、厚すぎると不均一な膜ができやすくなる。より 易にキャストすることができる。キャストする際の溶液 好ましくは100~500mである。 溶液のキャスト 例えば、アプリケーター、ドクターブレードなどを用い 草を制御する方法は公知の方法を用いることができる。 温度で乾燥することが好ましい。キャストする基板に

えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に過資する場合には、溶液を空気中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどしてポリマーの凝固速度を

【0030】本発明の顕は目的に応じて任意の觀摩にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には200m以下であることが好ましく、10~50mであることがさらに好きし、

【0031】本発明のポリマー電解質はイオン伝導性及び耐久性に優れているため、フィルム、膜状にして燃料電池などのプロトン交換膜として使用するのに適している。さらに、本発明のポリマーを主成分にすることにより、本発明のポリマー電解質膜と電極との接合体を作戦するときのバインダー樹脂として利用することもできる。本発明のポリマー電解質膜を用いた膜/電極接合体は、低い内部抵抗と高い耐久性を有しているため、燃料電池の発電効率、耐久性を大きく向上させることができ

スしたり、市販のガス拡散電極に本発明のポリマー電解 高分子電解質膜を挟んで接合したりして得ることができ ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂フィルムに、本 発明のポリマー電解質と触媒とを溶媒に均一に分散した を、触媒層を内側にして高分子電解質膜を挟みホットプ レスして接合することもできる。また、本発明のポリマ Naなどのアルカリ金属塩としておいてから行ない、接 い。溶液あるいはペースト中のポリマー矩解質の濃度は は、高分子電解質膜に触媒金属と結着材とをホットプレ 質を噴霧したり盆布したりして浸透させたもので前記の 一高分子館解質と触媒とを溶媒に均一に分散したペース トを、副毛、錐、アプリケーター、噴霧、印刷などによ って高分子電解質に塗布したのち溶媒を乾燥させて接合 パーなどの電極材と本発明のポリマー電解質膜とを接合 タリングなどによってポリマー電解質膜に直接触媒を接 してもよい。これらの方法は、あらかじめイオン性基を 0. 1~10 簠簋%であることが好ましい。またスパッ る。また、テフロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、 することもできる。また、このペーストでカーポンペー ペーストを塗布乾燥の繰り返しによって積層したもの 合後の敵処理によってもとの酸に戻すことをしてもよ 合することもできる。

【0033】触媒は触媒金属の流粒子を担持した尋蹈性材料からなり、その他の成分を含んでいてもよい。金属は白金を主成分とする異金属であり、ロジウム、パラジウム、金、銀、イリジウム、ルテニウムなどの他の金属を含んでいてもよい。触媒の粒径は1~50nmの範囲であることが好ましい。高分子電解質に対する触媒の直は50~100%の範囲であることが好ましい。その

(12) 特開2003-22709

22

他の成分としては、結婚材としてポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキアレン・アトラフルオロエチレンー、テトラフルオロエチレンルギカフルオロエチレンーペキサフルオロエチレンコポリマーなどが縁げられ

【0034】ホットプレスの条件は、使用する材料によって適当な条件を選ぶことができるが、プレス値反は100-300℃、プレス圧力は1~10MPaの範囲であることが好ましい。

[0035]

【実施例】以下本発明について実施例を用いて具体的に 説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されること はない、各種額定は次のように行った。 [0036] (イオン伝導性額定) 自作測定用プローブ (チフロン製) 上で括冊状擬試料の表面に白金線 (面 径:0 2mm) を押しあて、80℃95%RHの恒温 ・恒湿オープン (株) ナガノ科学機械製作所、LHー 20-01) 中に試料を保持し、日金線間の10KHz における交流インヒーゲンスをSOLARTRON社1 20 250FREQUENCY RESPONSE ANA LYSERにより翻定した。極関距離を変化させて翻定 し、極関距離と抵抗測定値をプロットした勾配から以下 の式により翻定した。極関距離を変化させて翻定 し、極関距離と抵抗測定値をプロットした勾配から以下 の式により翻定した。

【0032】本発明の固体高分子電解質膜/電極接合体

もボリマー発酵知膜・ボリマー発酵知臓

 ・膜/電極接合体 導電率(S/cm)=数學(cm)/酸の抵抗値(Q)

0 / 母插面段 (cm²) 【0037】(ボリマー対数粘度)ボリマー遺仮の.0 5g/dlのメタンスルホン酸溶液について、オストワルド粘度計を用いて25℃を設定した。

【0038】(耐水柱試験)ポリマー電解質拠50mgを5mlのイオン交換水ともにガラスアンブル中に封入した。アンブルは105℃で3日間加熱した。治却後アンブルを開封し、1G2のガラスフィルターで固形物を確取した。フィルターは80℃で一晩減圧乾燥し、超過前後の重晶から、固形分の重整を求め、重晶減少率を

重量減少率 [%] = 残留物阻置 [mg] / 50×100 [0039] (イオン性基の定置) ポリマー電解密膜 100mgを0.01NのNaOH水溶液 50m に設演し、25℃で一晩腹搾した。その後、0.05NのHC 1水溶液で中和滴定した。中和滴定には、平沿症薬株式会社製電位差滴定装置COMTITE-980を用い

た。イオン性基度は下記式で求められる。 イオン性基含有量 [meq/8] = (10 - 滴定性 [m 11 、 / c 【0040】(耐熱性評価) 岛津製作所製熱田量分析機

S

特開2003-22709

特開2003-22709

を、アルゴン雰囲気下で100℃で10分間予備乾燥の 後、10℃/分の速度で昇温して測定した。重量変化曲 TGA-50を用いて、約2mgのサンプルポリマー 繰の変曲点の温度を熱減量開始温度とした。

対して85重量%であった。膜についての各種評価結果 メチルスルホキシド (以下DMSOと略する) を60℃ 5. 3d1/gである酸性基を有するポリペンズオキサ ゾール (4a) 0. 140g、対数粘度1. 2d1/8 である酸性基を有する塩基性ポリマー(5ae)0.0 288、0.068のトリエチルアミンを30mlのジ で加熱攪拌して溶解した。溶液を162ガラスフィルタ ーで濾過した後、直径90mmのガラス製平底シャーレ に注ぎ、40℃で2日間、次いで100℃で1日間それ ゆるやかに攪拌したIN HCI水溶液中室温で1日間 処理した。膜はイオン交換水で水洗し、100℃のイオ 交換水に1日浸漬したときの吸水量は、膜の乾燥重盘に 窒素気流下で乾燥した。得られた膜を、25℃のイオン ン交換水中で1時間処理した。その後、膜を取りだし、 【0041】 (奥施例1) m1/n1=0、対数粘度 ぞれ減圧乾燥してDMSOを除去した。剥離した膜は を表」に示す。

【0042】 (実施例2~16) ポリマーと混合比を変 更した他は、実施例1と同様の手頃で酸を作製し、各種 評価を行なった。 評価結果を表1に示す。

【0043】 (実施例17) m1/n1=0、対数粘度 5. 3d1/gである酸性ポリマー(4a)0. 140 8、ポリマー(50)0.0308を10m1のメタン スルホン酸(以下MSAと略する)を室温で攪拌して溶 た。そのまま窒素雰囲気下で1時間放置した後、イオン 交換水に漫演して凝固させた。得られた膜は、酸が検出 オン交換水に浸漬した。その後、膜を金属性の枠に固定 【0044】 (実施例19~28) ポリマーと混合比を (株) 日立製作所製270-30形赤外分光光度計を用 されなくなるまでイオン交換水を交換しつつ、数日間イ 解した。溶液を1G2ガラスフィルターで濾過した後、 窒素雰囲気下ガラス板上に600mmの厚みで流延し 変更した他は、実施例17と同様の手順で膜を作製し いて測定した膜の透過18スペクトルを図1に示す。 し、窒素気流下で乾燥した。評価結果を表しに示す。

8

「ナフィオン(登録商標)溶液 2 0%」) 1 8 を均一に なるようにグリセリン 5gに混合分散することによって り噴霧することによって実施例1で得たボリマー電解質 膜の一方の面に塗布し、減圧乾燥した。もう一方の面に た。この**導電**率を測定したところ1.5×10-8S/c 【0045】 (実施例23) 日金担持盟が20wt%で あるカーボンブラック (粒子径が20~30nm) 0. 128とナフィオン(登録商標)溶液(デュポン社製; ペーストを調整した。得られたペーストをスプレーによ も同様にペーストを塗布し、減圧乾燥した。得られたノ 電極接合体の白金担持量は0.5mg/cm2であっ た。評価結果を表しに示す。 mであった。

【0046】(比較例1~2)酸性基を有する塩基性ボ リマーの代わりに、下記の構造;

[{E | 8]

20 のポリベンズイミダゾール(以下PBIと略する)を用 い、その溶媒としてN, N-ジメチルアセトアミド(以 下DMAcと略する)を用いた他は、実施例と同様にし て膜を作製した。評価結果を表1に示す。

【0047】 (比較例3) 酸性基を有する塩基性ポリマ -の代わりに、下記の構造:

を用いた他は、実施例と同様にして膜を作製した。評価 のポリペンズイミダゾール (以下pーPBIと略する) 結果を表しに示す。

a f i o n (登録商標) | 1 2 (デュボン社製) につい 【0048】 (比較例4) 市販のイオン交換膜であるN て各種評価を行なった。評価結果を表1に示す。

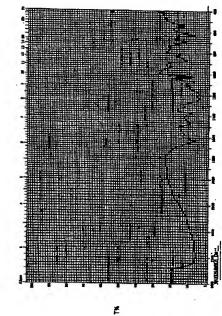
[0049]

[<u></u>

19		æ	は 新作品 リアー	,	SOXELL MT-6	包			后導体	事業	對水性
3 3 7 3 3 7 3 7 7 7 7	(d/b)	2	ş	放表的现在分词(6/2)	井孝集	e e	E at	2/6	(S/cm)	3	Ē
3 3 4 4 3 4 4 3 4 4 3 4 4 5	:	Г	90.0		0070		02	2.97	150	088	26
3 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	:		3	-	0.300		22	2.83	0.51	066	96
3 7 3 2 7 3 7 7 7 7	3.		000		00t o		17	3.01	950	390	88
3 - 3 - 3 - 3 - 3	2		0.10	-	0.200		17	2.54	620	066	58
2 2 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	:	٠.	800		0.300	9	90	2.07	ž	965	28
7 2 2 2 2 2 2 2 2 3	2	7	0	6.	0.200	3	=	2.87	140	280	83
7 2 2 2 2 2 2 2 2 3	•		900		0.200		12	8.76	173	390	16
3 3 4 3 3 4 3 4 5			3		0.300		22	2.06	0.67	380	8
3 3 4 3 3 4 3 4 5	:		5		0.200		. 21	5.99	044	385	8
3 2 = 3 3 = 3 3 = 5	7.			•	0.300		23	2.50	034	390	93
1 2 2 2 2 2 2 3	72	Г	000	81	0000		20	5.99	0.29	390	88
2 = 2 2 = 3 2 = 5	•		0.0	2.2	0.200	_	20	2.88	27.0	980	8
2 2 2 2 2 3 3 3	•	-	000	0'	0000	5	22	2.65	Q 40	380	78
= 2 2 = 3 2 = 5	2	3	0.0	2.2	202 0	2	02	2.78	0.48	066	85
2 2 2 2 2 2 3	:		900	1.8	0.300		77	2.82	0.38	230	86
2 2 2 2 2 2 2	•		0.10	2.2	0.200		. 19	2.91	0.39	380	94
2 3 3 3 3 3 3	:	Г	900	2.3	0.300		12	2.88	0.78	980	8
3 3 3 3 3 3	•		010		0.200		31	100	0.34	ott	08
2 3 3 3 3	:		000	1.3	0.300	1011	74	3.15	6,0	390	6
3 3 3 7 3	2	5	018	9	0.200	Š	21	2.85	0.48	380	ě
3 3 3 3 3	:		000	1.1	0.300		13	2.79	0.45	Off	93
3 3 7 3	7,		0.10	6.1	0.200		20	2.96	0.61	390	89
3 3 3	ŀ	Γ	000	-	0000		17	2,78	50.0	568	86
3 = 3	•		0.10	1.7	0.200		17	2.90	190	960	26
2 3 3	:		800	87	9000	2	34	306	590	395	58
₹ 2	-	3	0.10	-1	0.200	ž	31	2.75	010	586	40
. 3	:		000	8	0000		13	2.99	0.35	960	8
3	?		0.10		0.200		70	88.2	650	382	26
-		8		2	0000	OSMO	20	717	500	066	06
	3.8	ē		2	DOS O	/DMAo		205	D.02	380	=
7	3.2	2-F81	-	10.1	0020	MSA	19	8	000	380	95
	13	•				-	09	1.10	0.15	000	98

質膜、膜/電極接合体を提供することができる。 伝導性と耐久性に優れたポリマー電解質、ポリマー電解 【発明の効果】本発明のポリマー電解質により、イオン [0000]

【図1】実施例17で得られた膜の1Rスペクトル。 【図面の簡単な説明】



RESIZEI BINBIIZIEN

特開2003-22709

(12)

[手統補正費]

【提出日】平成14年6月19日(2002.6.1

【補正対象告類名】明細告 【手続補正1】

【桶正対象項目名】0044 【桶正方法】変更

「ナフィオン (登録商標) 溶液20%」) 18を均一に

なるようにグリセリン5gに混合分散することによって ペーストを調整した。得られたペーストをスプレーによ り噴霧することによって実施例しで得たポリマー電解質 膜の一方の面に塗布し、減圧乾燥した。もう一方の面に も同様にペーストを塗布し、減圧乾燥した。得られた/

【0045】 (実施例2<u>9</u>) 白金担持盘が20wt%で あるカーボンブラック(粒子径が20~30nm)0. 728とナフィオン(登録商標)溶液(テュボン社製;

> 【0044】 (実施例1<u>8</u>~28) ポリマーと混合比を 変更した他は、実施例17と同様の手順で膜を作製し た。評価結果を表しに示す。 【桶正内容】

【手続補正2】

た。この導転率を測定したところ1.5×10-9S/c

mであった。

電極接合体の白金担持盘は0.5mg/cm2であっ

【桶正対象項目名】0045 【桶正対象雪類名】明細魯 【桶正方法】変更

テーマコード(参考)

フロントページの結ぎ

識別記号 (51) Int. Cl. 7 H 0 I M 8/10

F! H01M 8/10